

PAT-NO: JP354059193A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 54059193 A

TITLE: FLUORESCENT X-RAY SULFUR ANALYTICAL APPARATUS

PUBN-DATE: May 12, 1979

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

UMADONO, SHINJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

mitsubishi electric corp

N/A

APPL-NO: JP52126082

APPL-DATE: October 19, 1977

INT-CL (IPC): G01N023/223

US-CL-CURRENT: 378/45

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable the effect of Cl contained in petroleum to be virtually removed without using means such as filters, etc. by forming a radiation source added with a specific target in addition to a primary radiation source.

---

CONSTITUTION: The primary excitation rays being generated from a primary radiation source 1 which generates X-rays or  $\gamma$ -rays are radiated to a target 5 which comprises applying a surface film by ordinary techniques for prevention of deliquescence on, preferably NaCl composed of Cl and an element smaller in atom number than Cl. Then, as a result of interaction, scattered rays and characteristic X-rays are generated. When the characteristic

monochromatic X-ray of this CI is radiated as a secondary X-ray source to the sample part 2 containing sample such as petroleum, etc., then the S being the measuring material in the sample is efficiently excited and on the other hand the CI being the disturbing element in the sample is not excited by this excitation energy. The characteristic X-ray of the S having been excited is detected by an X-ray detector 3

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54-59193

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
G 01 N 23/223

識別記号 ⑫日本分類  
113 A 35

庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)5月12日  
6367-2G

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭蛍光X線硫黄分析装置

菱電機株式会社中央研究所内

⑮特 願 昭52-126082

⑯出 願 人 三菱電機株式会社

⑰出 願 昭52(1977)10月19日

東京都千代田区丸の内二丁目2  
番3号

⑱発 明 者 馬殿進路

⑲代 理 人 弁理士 葛野信一 外1名

尼崎市南清水字中野80番地 三

明 細 書

1 発明の名称

蛍光X線硫黄分析装置

2 特許請求の範囲

(1) X線もしくは $\gamma$ 線を発生する一次放射線源、この一次放射線源からの放射線を受けて特性X線を放出する塩素を含む物質からなるターゲット、このターゲットからの二次X線の照射を受ける試料部、この試料部から発生する硫黄の特性X線を検出するX線検出器を備えてなる蛍光X線硫黄分析装置。

(2) ターゲットが、塩素原子と、塩素原子より原子番号の小さな元素によつて構成されたものからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の蛍光X線硫黄分析装置。

(3) 塩素原子と、塩素原子より原子番号の小さな元素によつて構成されたものが塩化ナトリウムであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の蛍光X線硫黄分析装置。

(4) 塩素原子と、塩素原子より原子番号の小さな

元素によつて構成されたものが含塩素有機化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の蛍光X線硫黄分析装置。

(5) 含塩素有機化合物が塩化ビニールであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の蛍光X線硫黄分析装置。

8 発明の詳細な説明

この発明は、例えば石油等の炭化水素化合物に含まれる硫黄元素含有量を、白金等不純物混在下においても精度良く測定する蛍光X線硫黄分析装置に関するものである。

従来この種の装置として第1図に示すものがあった。図において(1)は放射線源であつて例えば<sup>55</sup>FeなどのR I線源、あるいはチタン陽極またはタングステン陽極等のX線管を用いている。(2)は、石油等の炭化水素化合物試料を収容する試料部、(3)は試料から発生する硫黄の特性X線を検出するX線検出器、(4)は試料部(2)と検出器(3)の間に介装された妨害X線を除去するためのフィルタである。

$\mu H'', \mu C'', \mu S''$  ; 硫黄の特性 X 線エネルギー

(約 2.3 keV) の各組成元

素の全質量吸収係数 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) $\mu S$  ; 励起放射線に対する硫黄元素の光電吸収係数 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) $I_D$  ; 硫黄の特性 X 線強度 (cps) $I$  ; 励起放射線強度 (cps)

式中質量吸収係数(4)はエネルギー依存性があり、

特に硫黄の光電効果係数 ( $\mu S$ ) 値が、検出効率に大きな寄与を示す。これは励起放射線エネルギーで与えられ、第 1 図に示す装置において放射線源 (1) が T 線源の場合、 $^{59}\text{Fe}$  の約 5.9 keV 単色 X 線、X 線管の場合陽極材料によつてタタンの場合にはその単色特性 X 線であり、タングステンの場合は、制動放射等が、励起放射線源として一般に使用される。

しかしながら、石油などの炭化水素化合物中には塩素元素が多少含まれており、硫黄分析の際にこれが硫黄含有量の定量誤差となつて、影響を

与える。

これは、検出 X 線の通過路上にフィルタを配置することから、同フィルタの吸収特性により、塩素の特性 X 線を、相当程度吸収せしめる反面、硫黄の特性 X 線の万にもある程度の通過損失を伴うからである。

従来の蛍光 X 線硫黄分析装置は以上のように構成されているので、石油中の塩素元素の影響がある。しかも、これを防ぐ為にフィルタを使用するが、製作上困難であると共に、その効果も少ないなどの欠点があつた。

この発明は上記のような従来のものの欠点を除

去する為になされたもので一次放射線源に加え、塩素を含む物質から成り一次放射線を照射されて特性 X 線を発生する 2 次線源となるターゲットを付加した放射線源を構成することにより、石油中に含まれる塩素元素の影響をフィルタ等の手段を用いることなく、事実上ほとんど取り除くことができる蛍光 X 線硫黄分析装置を提供することを目的としている。

蛍光 X 線分析いわゆる励起法は、放射線源 (1) から発生する励起放射線を試料部 (2) に収容された試料に放射させ、試料部 (2) から発生する硫黄の特性 X 線等の X 線を X 線検出器 (3) で検出する。ここで更に検出された検出 X 線は明示しない波高弁別器を併用してエネルギー分析を行なうことにより、硫黄の特性 X 線強度を弁別計数し、硫黄含有量の定量を行なっている。

上記従来装置における検出系での信号計数率は、一般に次式 (1) で表わせる。

$$I_p = I \cdot K \cdot P \frac{\mu S \cdot S}{(\mu H' + \mu H'') H + (\mu C' + \mu C'') C + (\mu S' + \mu S'') \cdot S} \quad (1)$$

ここで

 $K$  ; 測定系の検出効率 $P$  ; 硫黄元素の蛍光収率(約  $5 \times 10^{-3}$ )

$d, o, s$  ; 単位体積当たりの各組成物の重量 ( $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ )

$\mu H', \mu C', \mu S'$  ; 励起放射線に対する各組成元素の全質量吸収係数 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

与えている。この理由は、従来、励起放射線源に第 1 図のものが使用されている為であり、励起照射の線、硫黄元素より原子番号が 1 つ高い塩素元素を励起させる結果になる。したがつて、X 線検出の過程では、検出器のエネルギー分解能に限界があることから、塩素の特性 X 線の一部が、事実上、硫黄の特性 X 線と区別できなくなる。これは、後段に付設される波高弁別器によつても選別不可能である。ただし、波高弁別器の上下限設定位置をずらしウインドウを狭くする限りに於いて、相当程度の改善効果が期待できるものの、硫黄の特性 X 線の計数効率の低下を犠牲とするものである。

そこで従来例では、この塩素の影響を防ぐ為、試料部 (2) と検出器 (3) の間にフィルタ (4) が介装されている。石油硫黄分析の場合には、フィルタ材料に硫黄を含む物質を使い、硫黄のエネルギー対質量吸収係数特性 ( $\mu$  (4)) を利用している。

しかしながら、このフィルタは、製作上困難であるほか、その効果も、一般的には、高くはな

以下、この発明の一実施例を図について説明する。第2図において(1)(2)および(3)は上記従来装置と同様の部分を示すので説明を省略する。(4)は一次放射線源(1)からの放射線を受けて特性X線を発生する塩素を含む物質から成り二次X線源となるターゲットである。(なお、(1)は一次放射線源を構成する。)

次に動作について説明する。なお励起用放射線源として、一次放射線源(1)にX線管を使用し、2次線源としてのターゲット(4)に塩素を含む物質から成る材料を用いた構成を考える。

一次放射線源(1)から発生する一次励起線を、上記のターゲット(4)に照射すればターゲット物質との相互作用の結果、散乱線及び特性X線が発生する。ここでX線管陽極高電圧を調整して、X線出力最大波長及び平均波長を変化させれば、特性X線と散乱線の発生強度比を高め得る。したがってターゲット表面からは、材料元素特有の特性単色X線を放出する二次線源が容易に得られる。これは、蛍光X線石油硫黄分析上、良質の励起線源と

なり得る。

次いで具体的な方法として、外部ターゲット(4)を付加した上記の構成に於いて、ターゲット材料に塩素を含む物質を使用すると、塩素の特性単色X線を得る。更にこれを2次X線源として、石油等の試料を収容した試料部(2)に照射すれば、試料中の測定物質である硫黄元素を効率良く励起させることができる。また、他方では、試料中の妨害元素である塩素元素がこの励起エネルギーでは励起されないので、塩素の特性X線が発生しない。従来の放射線源では、塩素の特性X線が発生し、検出過程で硫黄信号に一部含まれて測定される為分析定量誤差となつて悪影響を及ぼしていたのに比べ、本発明の放射線源に衣れば試料中の塩素に基づく妨害X線の発生を防止できるものである。

また、実用上、ターゲット(4)の材料として使用できるものとして、塩素と塩素より原子番号の小さい元素を用いたものが好適に用いられる。この理由は、これらの元素は塩素より吸収効果が小さい為、塩素の特性X線発生強度の損失はわずかで

ある。また、これら元素への吸収効果に基づく特性X線はエネルギーが低いため塩素も硫黄も励起しないので妨害にならない。具体的には、2次線源ターゲットとして塩化ナトリウムが好適に用いられる。これには、潮解防止用に従来技術により表面に膜が施される。または、塩化ビニールの塩化炭素化合物を用いることもできる。

また、X線管についてはその内部構造は材料上特に限定する必要はなく、いずれのものも好適に用いることができる。

なお、上記実施例では、各構成部品の配置を簡単な形で設けているが、各々の配置関係は、幾何学的効率が向上する限度で変更されたり、外部ターゲットの寸法、形状等についても、線源効率が改善できる場合に、変更がなされても、同様の効果を奏する。

また、一次放射線源(1)としてはX線管に限定されず、 $\gamma$ 線を放射するものであつても勿論差支えない。

以上のように、この発明によれば、励起放射線

源にX線管などの1次放射線源から放射される放射線によつて特性X線を放出する塩素を含む物質からなるターゲット(2次線源)を用いるようにしたので安価な装置で石油などの炭化水素化合物中に含まれる塩素による塩素誤差をほとんど取り除くことができる効果がある。

#### 4 図面の簡単な説明

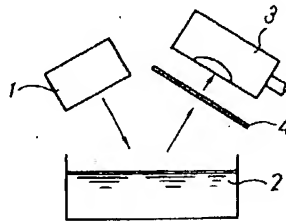
第1図は従来の蛍光X線硫黄分析装置を示す概略構成図、第2図は、この発明の一実施例を示す概略構成図である。

(1)…一次放射線源、(2)…試料部、(3)…X線検出器、(4)…ターゲット

なお、図中、同一符号は同一、又は相当部分を示す。

代理人 馬野信一

第 1 図



第 2 図

